

**GAS SEPARATING DEVICE AND METHOD THEREFOR****Patent number:** JP2002147948**Publication date:** 2002-05-22**Inventor:** TAJIMA YOSHINOBU; FUTATSUGI TAKASHI**Applicant:** ORGANO KK**Classification:****- international:** **B01D53/02; B01D53/02;** (IPC1-7): F25J3/02; B01D3/14; B01D53/34; B01D53/70; C01B21/083**- european:** B01D53/02B**Application number:** JP20000343678 20001110**Priority number(s):** JP20000343678 20001110**Also published as:**

EP1205232 (A2)

US6702874 (B2)

US2002059863 (A1)

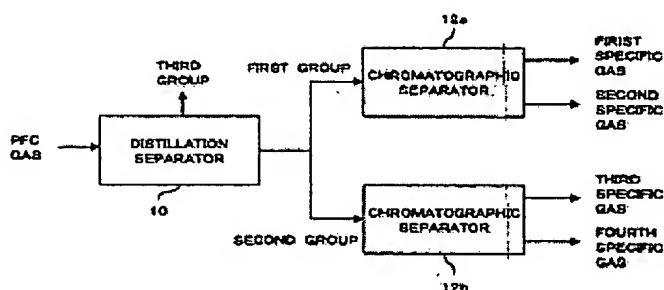
EP1205232 (A3)

EP1205232 (B1)

**Report a data error here****Abstract of JP2002147948**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a gas separating device and method therefor capable of separating the gases having a plurality of components to high purity at a low cost.

**SOLUTION:** This gas separating device separates specific gases from the gases to be treated containing the specific gases with a plurality of components, and it has the first separating means for separating the gases to be treated into a plurality of gas component groups with different boiling points by using a distilling separation method, and the second separating means for separating the specific gases with the close boiling points contained in the gas component groups separated by the first separating means by chromatography.

**FIG. 1**

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-147948

(P2002-147948A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
F 2 5 J 3/02		F 2 5 J 3/02	A 4 D 0 0 2
B 0 1 D 3/14		B 0 1 D 3/14	A 4 D 0 4 7
53/34	Z A B	C 0 1 B 21/083	4 D 0 7 6
53/70		B 0 1 D 53/34	Z A B
C 0 1 B 21/083			1 3 4 E
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-343678(P2000-343678)

(22) 出願日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 田嶋 義宣

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(72) 発明者 ニツ木 高志

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ  
ノ株式会社内

(74) 代理人 100098682

弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス分離装置及びガス分離方法

(57) 【要約】

【課題】 複数成分のガスを安価で高純度に分離できる  
ガス分離装置及びガス分離方法を提供すること。

【解決手段】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガ  
スから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処  
理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガ  
ス成分グループごとに分離する第1分離手段と、該第1  
分離手段で分離されたガス成分グループに含有される沸  
点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2  
の分離手段と、を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1分離手段と、該第1分離手段で分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2の分離手段と、を有することを特徴とするガス分離装置。

【請求項2】 前記複数成分の特定ガスは、半導体製造工程から排出されるPFCガスであり、被処理ガスはその他ガスとして窒素を含むことを特徴とする請求項1記載のガス分離装置。

【請求項3】 前記PFCガスは、C、N、Sのうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むことを特徴とする請求項2記載のガス分離装置。

【請求項4】 前記PFCガスは、少なくとも $CF_4$ と $NF_3$ と $C_2F_6$ 又は $CHF_3$ の3成分、あるいは少なくとも $C_2F_6$ と $CHF_3$ と $CF_4$ 又は $NF_3$ の3成分を含むことを特徴とする請求項2記載のガス分離装置。

【請求項5】 前記沸点の近い特定ガスは、 $CF_4$ と $NF_3$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガス分離装置。

【請求項6】 前記沸点の近い特定ガスは、 $C_2F_6$ と $CHF_3$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガス分離装置。

【請求項7】 前記クロマト分離法は、複数のクロマトカラムを有し、該クロマトカラムを順次使用することを特徴とする請求項1記載のガス分離装置。

【請求項8】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離方法であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、該分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離することを特徴とするガス分離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置及びガス分離方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、半導体製造工程では、その工程に応じて、各種のガスが利用されている。例えば、ドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいては、 $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $SF_6$ 及び $CHF_3$ などのフッ素元素を含む化合物であるPFC(perfluoro compound)ガスが反応性ガスとして使用され、これらを含む排ガスが生じる。

【0003】 これらPFCなどの排ガスは、地球温暖化を促進するガスであり、そのまま系外に排出することはできないため、各種の処理方法で処理される。このような処理方法としては、(i) 燃焼、触媒加熱、プラズマ分解などPFCガスを分解する分解処理、(ii) 膜によってこれら物質を分離する膜分離、(iii) ガスの沸点の相違を利用して分離する深冷冷却による蒸留分離、

(iv) クロマトカラムの通過時間の相違を利用して分離するクロマト分離などがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(i)の分解処理による方法では、完全な分解が難しいことや、ガスを分解して排気するため、回収利用が図れないという問題がある。また、上記(ii)の膜分離による方法では、排ガス中の窒素の除去は可能であるが、PFCガス相互の分離は困難であるという問題がある。また、上記(iii)の深冷冷却分離による方法では、例えば $CF_4$ と $NF_3$ のような沸点の差が1℃しかないガス同士の分離が困難であるという問題がある。このため、従来の深冷冷却分離によるPFC回収装置で $CF_4$ と $NF_3$ の混合ガスを回収する場合、最初にわざわざ $NF_3$ を分解処理して、残った $CF_4$ のみを回収するという方法が採られていた。しかし、この方法はPFCガスの中で最も高価なガスである $NF_3$ を回収できないという問題がある。また、上記(iv)のクロマト分離による方法では、3成分以上のガス成分を同時に分離回収することが難しいという問題がある。

【0005】 従って、本発明の目的は、上記課題を解決するものであり、複数成分、特に3成分以上のガスを安価で高純度に分離できるガス分離装置及びガス分離方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスを、先ず蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、これらの分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離すれば、複数成分、特に3成分以上の特定ガスを安価で高純度に分離できることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1分離手段と、該第1分離手段で分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2の分離手段と、を有するガス分離装置を提供するものである。また、本発明は、複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離する

ガス分離方法であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、該分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離するガス分離方法を提供するものである。本発明によれば、例えば、複数成分の特定ガスが $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ であり、それ以外のガス成分が窒素である被処理ガスの場合、蒸留分離により、 $\text{CF}_4$ （沸点 $-128^\circ\text{C}$ ）と $\text{NF}_3$ （沸点 $-128.8^\circ\text{C}$ ）の第1ガス成分、 $\text{C}_2\text{F}_6$ （沸点 $-78^\circ\text{C}$ ）と $\text{CHF}_3$ （沸点 $-82.2^\circ\text{C}$ ）の第2ガス成分及び窒素（沸点 $-195^\circ\text{C}$ ）の第3ガス成分ごとに分離でき、次いで、第1ガス成分の混合ガスをクロマト分離装置にかければ $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ に、第2ガス成分の混合ガスをクロマト分離装置にかければ $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{CHF}_3$ にそれぞれ分離できる。また、分離された $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ はそれぞれ回収再利用することができる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、複数成分の特定ガスは、例えば、半導体製造工程から排出されるPFCガスである。該PFCガスは、C、N、Sのうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むものであり、具体的には $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 及び $\text{CHF}_3$ が挙げられる。本発明におけるPFCガスは、少なくとも $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ と $\text{C}_2\text{F}_6$ 又は $\text{CHF}_3$ の3成分、あるいは少なくとも $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{CHF}_3$ と $\text{CF}_4$ 又は $\text{NF}_3$ の3成分を含む場合に有効であり、特に、沸点が近い $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ 、沸点がやや近い $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{CHF}_3$ を共に含むPFCガスの分離に有効である。被処理ガスは、通常PFCガス0.1～数％程度とその他ガスとして窒素を残留に含むものである。

【0009】被処理ガスは先ず、蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1分離手段にかけられる。蒸留分離方法を行う第1分離手段は精留塔を利用した公知の装置が使用できる。すなわち、精留塔で被処理ガス中に含まれるガス成分のそれぞれの沸点まで冷却液化して気液の状態にして、分離精製を行う。例えば、沸点の近い2成分系の混合ガスを一つのグループとして、これを複数のグループに分離精製する。具体的には、沸点 $-128^\circ\text{C}$ 近傍にある $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ の第1ガス成分、沸点 $-78^\circ\text{C}$ から $-82.2^\circ\text{C}$ にある $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{CHF}_3$ の第2ガス成分及び沸点 $-195^\circ\text{C}$ の窒素の第3ガス成分のように3つのガス成分に蒸留分離する。分離された第1ガス成分及び第2ガス成分は後段の第2分離手段で特定ガスごとに高純度で分離され、一方、第3ガス成分の窒素は回収再利用される。この第1分離手段においては、被処理ガスのガス成分組成により更に、第4、第5のガス成分のグループを得ることもできる。

【0010】第1分離手段で分離された第1ガス成分及び第2ガス成分は、それぞれのガス成分に含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2の分離手段にかけられる。すなわち、第1ガス成分においては $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ 、第2ガス成分においては $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{CHF}_3$ をそれぞれ分離する。クロマト分離操作は、各ガス成分グループで同様であるため、以下の説明は、第1ガス成分グループにおける $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ の分離操作について行う。

【0011】第2の分離手段であるクロマト分離装置は、内部に所定の充填材を充填したカラムを有する公知のクロマト分離装置が使用でき、このカラム中に第1ガス成分を流通する。これにより、充填材に対するガス成分毎の親和力の相違によりリテンションタイムが異なり、ガスが成分毎に分離される。充填材としては、例えばシリカゲルやモレキュラーシーブが使用でき、これらによって $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ を分離することができる。なお、該クロマト分離装置においては、キャリアガスとして窒素を用い、これによって充填材に吸着されている $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ を順次脱離排出させることで $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ を分離する。

【0012】また、 $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ の混合ガス画分が生じた場合には、これを流入側に返送することもできる。例えば、キャリアガスの窒素ガスを流通している状態で、排ガスである混合ガス画分を窒素ガスに所定量混入させ、 $\text{CF}_4$ が含まれている画分と、 $\text{NF}_3$ が含まれている画分を別々に採取することができる。

【0013】更に、クロマト分離装置は、複数カラムを用意しておき、第1ガス成分を各カラムに順次供給し、各画分も各カラムから順次採取する擬似移動層式クロマト分離装置を使用することもできる。図1に、4つのカラム1a、1b、1c、1dを用意しこれらに順次第1ガス成分を供給することで、画分を得るための擬似移動層式クロマト分離装置1の構成例を示す。例えば、カラム1a、1b、1c、1dには、キャリアガスとしての窒素を連続的に供給しておき、入口側のバルブを下流側へ順次切り換えて第1ガス成分を順次カラムに切り替えて流入させる。一方、各カラム1a、1b、1c、1dからは窒素、 $\text{CF}_4$ ＋窒素、 $\text{CF}_4$ ＋ $\text{NF}_3$ ＋窒素、 $\text{NF}_3$ ＋窒素の順序でガスがでてくるため、出口側のバルブを順次切り換えるとともに対応する真空ポンプ2a、2b、2c、2dを駆動してこれらガスを分離して排出する。ここで、 $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ の混合画分については、第1ガス成分を流入しているカラムに循環する。このようにして、クロマト分離装置の出口では、窒素、 $\text{CF}_4$ ＋窒素、 $\text{NF}_3$ ＋窒素というガスが得られる。

【0014】クロマト分離装置の出口における各成分のガスの採取や、図1における擬似移動層式クロマト分離装置1のバルブ切換は、第1ガス成分のガス組成や充填材の性能に基づき設定された制御条件や出口ガスの分析

結果に基づき行うことができる。出口ガスの分析結果に基づき行う場合、例えば、示差熱式検出器(TCD)やフーリエ変換-赤外線分析計(F-TIR)等を用いて成分を検出し、その結果により制御すればよい。このような処理により、ガスはその成分毎に分離されるため、 $CF_4$  + 窒素、 $NF_3$  + 窒素という画分においては、他の物質はほとんど含まれない高純度なものが得られる。

【0015】得られた $CF_4$  + 窒素の画分、 $NF_3$  + 窒素の画分は、必要であれば、それぞれ濃縮装置に供給する。濃縮装置としては、膜分離装置や深冷冷却装置が挙げられる。特に、膜分離装置において、濃縮ガスを何度も循環したり、多段としたりすることで、窒素をほぼ100%分離して、濃度100%の純粋な $CF_4$ ガス及び $NF_3$ ガスを得ることができる。このような $CF_4$ ガス及び $NF_3$ ガスはこれを回収して、半導体製造工程のドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいて再利用することができる。

【0016】上記のクロマト分離装置によるクロマト分離方法、及び任意の処理手段である濃縮装置による濃縮方法などは、第2ガス成分においても同様に行われる。これにより、濃度100%の純粋な $C_2F_6$ ガス及び $CHF_3$ ガスを得ることができる。このような $C_2F_6$ ガス及び $CHF_3$ ガスは同様に、これを回収して、半導体製造工程のドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいて再利用することができる。

【0017】本実施の形態例においては、前段の蒸留分離を行うことで、例えば、 $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ の4成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する被処理ガスから沸点が異なる3つのガス成分に分離できる。これらの3つのガス成分グループの内、2つのガス成分はそれぞれ2ガス成分の混合ガスであるため、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 $CF_4$ と $NF_3$ 、及び $C_2F_6$ と $CHF_3$ という他の分離方法では、分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。また、分離された $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ を回収再利用することができる。

【0018】他の実施の形態例として、被処理ガスが、 $CF_4$ と $NF_3$ と $C_2F_6$ 又は $CHF_3$ の3成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する場合、前段の蒸留分離を行うことで、沸点が異なる3つのガス成分、すなわち、 $CF_4$ と $NF_3$ の混合ガス、 $C_2F_6$ 又は $CHF_3$ 及び窒素に分離できる。これらの3つのガス成分の内、 $CF_4$ と $NF_3$ の混合ガスは、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 $CF_4$ と $NF_3$ とに分離できる。また、被処理ガスが、 $C_2F_6$ と $CHF_3$ と $CF_4$ 又は $NF_3$ の3成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する場合、前段の蒸留分離を行うことで、沸点が異なる3つのガス成分、すなわち、 $C_2F_6$ と $CHF_3$ の混合ガス、 $CF_4$ 又は $NF_3$

及び窒素に分離できる。これらの3つのガス成分の内、 $C_2F_6$ と $CHF_3$ の混合ガスは、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 $C_2F_6$ と $CHF_3$ とに分離できる。

【0019】なお、PFCガスとしては、 $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ の他にも $C_3F_8$ や $SF_6$ 等があるが、これらは各種手段で比較的容易に分離することができる。例えば、 $C_3F_8$ (沸点-36.7℃)は、上記の例では第1分離手段の蒸留分離において、第4ガス成分として分離することができる。また、 $SF_6$ (昇華点-63.8℃、融点-50.8℃)はクロマト分離装置において、かなり離れた画分として得られるので、上記の例では窒素として分離していた画分の中でこれらが含まれる画分をそれぞれ分離すればよい。

【0020】また、蒸留装置、クロマト分離装置、濃縮装置において窒素が得られる。一方、窒素は半導体製造工場における排ガス中のフッ酸を希釈するため、真空ポンプの前段で導入される希釈ガスとして必要であり、更にクロマト分離装置のキャリアガスとして必要である。そこで、得られた窒素を再利用することもできる。

【0021】また、再利用する窒素については、極微量のPFCガスが含まれている可能性がある。そこで、再利用する窒素中に含まれる当該微量のPFCガスを除去する処理を行うことが好ましい。この処理としては、プラズマ分解処理、燃焼、触媒加熱処理など従来よりPFCガスの分解方法として知られている方法、及び蒸留分離、クロマト分離などを再度行いPFCガスを分離して窒素の純度を高める方法などが使用できる。

#### 【0022】

##### 【実施例】実施例1

サンプル排ガスとして、特定ガス $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ 及び $CHF_3$ をそれぞれ1%(体積%)含有する窒素ガスを調整し、公知の精留塔で蒸留操作を行い $CF_4$  +  $NF_3$ の第1ガス成分、 $C_2F_6$  +  $CHF_3$ の第2ガス成分、窒素の第3ガス成分の各ガス成分グループに分離した。第1ガス成分中、 $CF_4$ の濃度は50%、 $NF_3$ の濃度は50%であり、第2ガス成分中、 $C_2F_6$ の濃度は50%、 $CHF_3$ の濃度は50%であった。次に、シリカゲルを充填したカラムを用いたクロマト分離装置に窒素をキャリアとして第1ガス成分を通気した。その結果、カラム出口のガスとして、リテンションタイムの相違で、 $CF_4$ 、 $NF_3$ の順にガスが分離してでてきた。それぞれの純度は100%であった。

【0023】また、シリカゲルを充填したカラムを用いたクロマト分離装置に窒素をキャリアとして第2ガス成分を同様に通気した。その結果、カラム出口のガスとして、リテンションタイムの相違で、 $C_2F_6$ 、 $CHF_3$ の順にガスが分離してでてきた。それぞれの純度は100%であった。

【0024】また、蒸留装置、クロマト分離装置で得ら

れた窒素について分析したところ、10 ppm の P F C ガスを含んでいた。この窒素についてプラズマ分解処理を施すことで、P F C ガスが 0 ppm の濃度になるまで分解することができ、無害化することができた。この結果、得られた窒素ガスが半導体製造工場における排ガス中のフッ酸を希釈するため、真空ポンプの前段で導入される希釈ガスとして利用可能であり、また、クロマト分離装置におけるキャリアガスとして利用可能であることが確認された。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、前段の蒸留分離を行うことで、複数成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する被処理ガスから、少なくとも沸点に近い2つのガス成分を1グループとして含む沸点がそれぞれ異なる少なくとも3つのガス成分グループに分離できる。これらの複数の混合ガスは特定ガスを分離するクロマト

分離を更に行うことで、例えば C F<sub>4</sub> と N F<sub>3</sub>、及び C<sub>2</sub> F<sub>6</sub> と C H F<sub>3</sub> という他の分離方法では、分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。すなわち、本発明によれば、蒸留分離又はクロマト分離などの単独の分離方法によっては分離することができない複数成分、特に P F C ガスの3成分以上のガスを安価で高純度で分離できる。また、分離された C F<sub>4</sub>、N F<sub>3</sub>、C<sub>2</sub> F<sub>6</sub>、C H F<sub>3</sub> を回収再利用することができる。

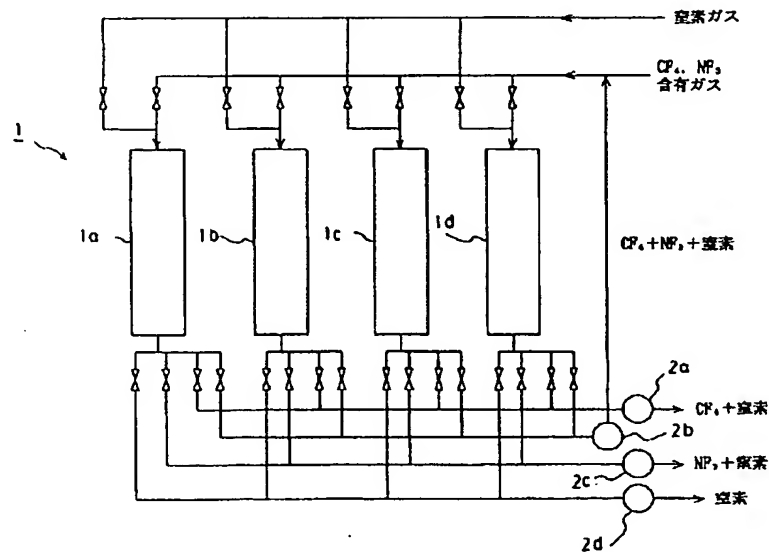
【図面の簡単な説明】

【図1】 擬似移動層式クロマト分離装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

1	擬似移動層式クロマト分離装置
1 a、1 b、1 c、1 d	カラム
2 a、2 b、2 c、2 d	真空ポンプ

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D002 AA22 AC10 BA04 BA20 CA07  
 DA45 DA46 EA02 EA07 FA01  
 4D047 AA07 AB00 DA03  
 4D076 AA15 BB03 FA04 FA11 HA03  
 HA10 JA01